



FI 000110786B



SUOMI – FINLAND (FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT

(10) FI 110786 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

31.03.2003

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C09J 131/02, 11/00, 5/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning

952827

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

08.06.1995

(24) Alkupaivä - Löpdag

08.06.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

12.12.1995

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

11.06.1994 DE 4420484 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Clariant GmbH, Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Jakob,Martin, Freiherr-vom-Stein-Strasse 35, 65779 Kelkheim, SAKSA, (DE)

2 •Matz,Volker, Geisenheimer Strasse 93, 60529 Frankfurt, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Dispersioliimoja
Dispersionslim

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee vettä sisältäviä dispersioliimoja, joiden pH-arvo on alueella 2 - 6 ja jotka sisältävät homo- tai kopolymeerisia polyvinyyliestereitä, polymeerisia suojakolloideja, polymeeristen suojakolloidien kanssa kompleksoitavissa olevia vesiliukoisia yhdisteitä sekä ainakin osaksi suojattuja polyaldehydejä, jotka sisältävät vähintään 3 hiiliatomia ja joista voidaan happamissa väliaineissa vapauttaa kontrolloidusti aldehydiryhmä. Dispersioliimat soveltuvat huokoisten ja puolihuokoisten substraattien liimaukseen. Keksintö koskee myös menetelmää tällaisten dispersioliimojen valmistamiseksi sekä niiden käyttöä.

Uppfinningen avser vatten innehållande dispersionslim, vilkas pH ligger inom intervallet 2 - 6 och vilka innehåller homo- eller kopolymera polyvinylestrar, polymera skyddskolloider, vattenlösliga föreningar som är komplexerbara med de polymera skyddskolloiderna samt åtminstone partiellt skyddade polyaldehyder innehållande minst 3 kolatomer och ur vilka man i sura medier kontrollerat kan frigöra aldehydgrupper. Dispersionslimmen lämpar sig för limning av porösa och semiporösa substrat. Uppfinningen avser även ett förfarande för framställning av dylika dispersionslim samt användning av dessa.

Dispersioliimoja

110786

Tämä keksintö koskee polyvinyyliestereihin perustuvia, vettä sisältäviä dispersioliimoja, joilla on käytännöllinen työstettävyyss aika ja joista muodostetuilla kalvoilla on parantunut vedenkestävyys, kyseisten dispersioliimojen valmistusta sekä niiden käyttöä huokoisten ja puolihuokoisten substraattien liimaukseen.

Polyvinyyliestereiden, erityisesti polyvinyyliasetaatin, vettä sisältäviä dispersioita käytetään valkoisina liimoina puun ja muiden huokoisten substraattien liimauksessa. Näiden teollisesti suuressa mitassa valmistettujen liimojen kemia on ollut patenttikirjallisuuden kohteena jo kauan sitten ja niitä on kuvattu ammattijulkaisuissa, esimerkiksi teoksessa Wood Adhesives - Chemistry and Technology, osa 1, luku 7, Marcel Dekker, New York 1983.

Yhden polyvinyyliesteridisersioiden alaryhmän muodostavat sellaiset dispersiot, joista muodostetuilla kalvoilla on parantunut vedenkestävyys. Polyvinyyliestereihin pohjautuvien liimaliitosten herkkyys vedelle perustuu suureksi osaksi liimadisersioiden valmistuksessa tavanomaisesti käytettävien hydrofiilisten stabilointiaineiden, erityisesti polyvinyylialkoholien, läsnäoloon. Yksi mahdollinen tapa vedenkestävyyden parantamiseksi on siksi esimerkiksi se, että liiman hydrofiilisyyttä pienennetään silloittamalla polyvinyylialkoholi reaktiivisilla yhdisteillä.

Julkaisun DE-B-2 261 402 mukaan polyvinyyliesteridispersio, johon sekoitetaan silloittavasti vaikuttavaa hartsia, esimerkiksi ureaformaldehydihartsia, tuottaa vapaan orgaanisen tai epäorgaanisen hapon tai happaman metallisuolan kanssa yhdistettynä tulokseksi vettä kestäviä liimauksia.

Toinen pitkään tunnettu tapa liiman hydrofiilisyyden pienentämiseksi on kopolymeroida vinyyliestereitä po-

lyvinyylialkoholilla silloitettavissa olevien monomeerien, kuten N-metyloli(met)akryyliamidin, ollessa läsnä. Yhtä sellaista tapaa kuvataan esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 3 301 809. Happamien kovetteiden, esimerkiksi orgaanisten happojen tai happamien ammoniumsuolojen, kanssa yhdistämällä saadaan aikaan vettä kestäviä liimoja.

US-patenttijulkaisussa 3 563 851 on ehdotettu erityisesti happamia Al(III)- ja Cr(III)suoloja kovetteiksi silloitettavissa oleviin, polyvinyylialkoholilla stabiloituihin polyvinyliasetaattiliimadispersioihin.

Julkaisun DE-C-2 620 738 ja julkaisun DE-A-3 942 628 kohteina ovat myös happokatalyyttisesti silloituvat liimasysteemit, jotka perustuvat vinyyliestereiden ja silloitettavissa olevien komonomeerien, mm. N-metyloliakryyliamidin, kopolymeereihin. Nämäkin liimat edellyttävät vesiliukoisten vahvojen happojen tai niiden metallisuolojen, erityisesti Cr(III)-, Al(III)-, Fe(III)- tai Zr(IV)-suolojen, käyttämistä. Koestusnormin DIN EN 204 mukaisten, kuumaa vettä kestävien liimaliitosten saavuttamiseksi, jotka täyttävät rasitusryhmän D4 (aikaisemmin DIN 68 602 B4) vaatimukset, on julkaisun DE-A-3 942 628 mukaan lisäksi välttämätöntä kopolymeroida sellaiset karboksyylihappojen vinyyliesterit, joiden haarautumisaste on korkea, jos kovetteina käytetään happamia alumiinisuoloja.

On myös tunnettua, mitä näihin yksinomaan happamilla kovetteilla katalysoimalla silloitettaviin liimasysteemeihin tulee, lisätä dispersioihin jälkeenpäin erilaisia lisäaineita, jotka parantavat kyseisistä dispersioista valmistettujen liimaliitosten vedenkestävyyttä. Kyseisten lisäaineiden vaikutus perustuu silloittumisreaktioihin, joissa polyvinyylialkoholi on osallisena.

Yhden ryhmän kyseisiä lisäaineita muodostavat hydrofobiset alifaattiset ja aromaattiset polyisosyanaatit. US-patenttijulkaisussa 3 931 088 on mainittu polyfunktio-naalisten isosyanaattiyhdisteiden, esimerkiksi toluideeni-

di-isosyanaatin, lisääminen vesipitoisiin liimadispersioihin, jotka sisältävät polyvinyylialkoholia. Kyseiset yhdisteet lisätään liuotteissa.

Pitemmälle vietyä kehityksenä EP-patenttihakemus
5 0 206 059 kuvaa veteen dispergoitavissa olevaa polyisosyanaattivalmistetta, jossa isosyanaattiryhmät on osaksi naamioitu emulgointiaineilla. Kyseisen tuotteen lisääminen polyvinyyliasetaattidispersioihin antaa tulokseksi kuumaa vettä kestäviä liimauksia, jotka voidaan luokitella rasi-
10 tusryhmään DIN EN 204/D4.

Toisen ryhmän lisäaineita, jotka parantavat dispersioliimojen vedenkestävyyttä, muodostavat polyfunktionaaliset aldehydit.

US-patenttijulkaisussa 3 932 335 saadaan glyksaalin ja vesiliukoisten polyolien yhdistelmää lisäämällä
15 aikaan polyvinyyliesteridispersioita, jotka tuottavat tulokseksi vettä kestäviä liimaliitoksia.

EP-hakemusjulkaisu 0 191 460 kuvaa polyvinyylialkoholilla stabiloituja polyvinyyliasetaattidispersioita,
20 jotka silloitetaan glutaaridialdehydillä ja jotka vähintään 30 minuutin ajanjakson kuluessa tuottavat tulokseksi kiehuva vettä kestäviä kalvoja.

Edellä mainitut kovetesysteemit aiheuttavat käyttäjälle eräitä haittoja. Happamien kovetteiden käyttö johtaa varsinkin suuria määriä käytettäessä dispersioiden viskositeetin laskuun. Lisäksi kyseisten lisäaineiden suuret määrät aiheuttavat, erityisesti kromi- ja alumiinisuolojen tapauksessa, dispersioiden valkoisuuspisteen ei-toivotun kohoamisen sekä lyhyen aikavälin sitomislajuuden
25 alenemisen. Sekoitettaessa hapan suolaliuos mukaan erikseen kyseinen liuos voi aiheuttaa levityslaitteiden syöpymistä. Lisäksi suolojen vesiliuokset voivat ärsyttävän vaikutuksensa vuoksi osoittautua levitettäessä vaaralliseksi aineiksi. Käytettäessä kromi(III)suoloja, jotka ovat
30 lisäksi myrkyllisiä, sinivihreä liimasauma häiritsee lii-
35

mattujen kohteiden antamaa optista vaikutelmaa varsinkin vaaleiden puulajien tapauksessa.

5 Julkaisun DE-B-2 261 402 mukaisten ureaformaldehydi-
dihartsien käyttö johtaa formaldehydin vähittäiseen vapau-
tumiseen liimasta. Kun käytetään EP-patenttihakemuksen
0 206 059 mukaisia silloittavia polyisosyanaatteja, on
valmisteiden vähittäinen vaahtoutuminen levitettäessä va-
pautuvan hiilidioksidin vaikutuksesta häiritsevää (ver-
tailuesimerkit V1, V2 ja V3, taulukko 1).

10 EP-patenttihakemuksen 0 191 460 mukaan dispersio-
liimat, joita valmistetaan lisäämällä niihin polyaldehyde-
jä, täyttävät olemassa olevat vaatimukset jo osaksi; sys-
teemeillä, joilla liimaliitosten vedenkestävyys on hyvä,
ei kuitenkaan kyetä samanaikaisesti saavuttamaan vaaditta-
15 via, käytännöllisiä, vähintään 8 tunnin työstettävyyssai-
koja. Lisäksi sellaiset systeemit aiheuttavat vapaan polyal-
dehydin suuren osuuden johdosta voimakkaan hajukuormituk-
sen (vertailuesimerkki V4, taulukko 1).

20 Tehtävä oli siksi saada aikaan liimoihin soveltuva
polyvinyyliesteridispersio, jolla on käytännöllisen työs-
tettävyyssajan ohella parantuneet liimausominaisuudet ja
joka mahdollistaa liimaliitokset, joilla on vastaaviin
systeemeihin verrattuina parantunut vedenkestävyys, ilman
tunnettujen liimojen puutteita.

25 Nyt on havaittu, että tämä tehtävä voidaan ratkais-
ta vettä sisältävällä polyvinyyliesteridispersiolla, joka
sisältää polymeeristen suojakolloidien ohella vesiliukoi-
sia, suojakolloidien kanssa kompleksoitavissa olevia yh-
disteitä ja polyaldehydien johdoksia, joista voidaan hap-
30 pamissa olosuhteissa vapauttaa aldehydiryhmiä.

Tämän keksinnön kohteena on siis vettä sisältävä
dispersioliima, jonka pH-arvo on alueella 2 - 6 ja joka
sisältää homo- tai kopolymeerisia polyvinyyliestereitä,
polymeerisia suojakolloideja, polymeeristen suojakolloi-
35 dien kanssa kompleksoitavissa olevia vesiliukoisia yhdis-

teitä sekä ainakin osaksi suojattuja (naamioituja) polyaldehydejä, jotka sisältävät vähintään 3 hiiliatomia ja joista voidaan happamissa väliaineissa vapauttaa kontrolloidusti aldehydiryhmiä.

5 Dispersiopolymeereiksi, joita käytetään polymeeriperustana keksinnön mukaisissa dispersioliimoissa, soveltuvat homo- tai kopolymeeriset polyvinyyliesterit.

Monomeereina kyseisten homo- tai kopolymeeristen polyvinyyliestereiden valmistamiseksi tulevat kysymykseen
10 vinyyliformiaatti, vinyyliasetaatti, vinyylipropionaatti, vinyyli-isobutyraatti, vinyyli-pivalaatti, vinyyli-2-etyyliheksanoaatti, tyydyttyneiden haarautuneiden monokarboksyylihappojen vinyyliesterit, jotka sisältävät happoryhmässään 9 - 10 hiiliatomia, pitempiketjuisten tyydyttyneiden tai tyydyttymättömien rasvahappojen vinyyliesterit,
15 kuten esimerkiksi vinyyli-lauraatti ja vinyyli-stearaatti, sekä bentsoehapon ja bentsoehapon substituoitujen johdosten vinyyliesterit, kuten vinyyli-p-(t-butyyl)-bentsoaatti. Näiden vinyyliestereiden osuus polymeerissa on vähintään 50 paino-%, edullisesti vähintään 75 paino-%.

Muita eteenityydyttymättömiä monomeereja, joita voidaan kopolymeroida vinyyliestereiden kanssa, ovat α, β -tyydyttymättömät hapot, esimerkiksi akryylihappo ja metakryylihappo, sekä niiden esterit primaaristen ja sekundaaristen, tyydyttyneiden, yksiarvoisten alkoholien kanssa,
25 jotka sisältävät 1 - 18 hiiliatomia, esimerkiksi metanolin, etanolin, propanolin, butanolin, 2-etyyliheksyylialkoholin, sykloalifaattisten alkoholien ja pitempiketjuisten rasva-alkoholien kanssa. Lisäksi voi mukana olla vielä
30 α, β -tyydyttymättömiä dikarboksyylihappoja, esimerkiksi maleiinihappoa, fumaarihappoa, itakonihappoa tai sitrakonihappoa, sekä niiden 1 - 18 hiiliatomia sisältävien, tyydyttyneiden, yksiarvoisten, alifaattisten alkoholien kanssa muodostamia mono- tai diestereitä. Näiden komonomeerien

osuus monomeerien kokonaismäärästä on korkeintaan 25 paino-%, edullisesti 0,1 - 15 paino-%.

Sopivia komonomeereja ovat lisäksi eteenityydyttymättömät hiilivedyt, kuten eteeni ja α -olefiinit, jotka sisältävät 3 - 18 hiiliatomia, esimerkiksi propeenin ja buteenin, styreenin, vinyylitolueenin, vinyyliksyleenin ja halogenoidut tyydyttymättömät alifaattiset hiilivedyt, esimerkiksi vinyylikloridi, vinyylifluoridi, vinylideenikloridi ja vinylideenifluori. Näiden komonomeerien osuus monomeerien kokonaismäärästä on korkeintaan 50 paino-%, edullisesti 1 - 15 paino-%.

Polymeeriin voi lisäksi olla sisällytetty eteenipolytyydyttymättömiä monomeereja, esimerkiksi diallyyliflaattia, diallyylimaleaattia, triallyylisyanuraattia, tetra-allyylioksietaania, divinyylibentseeniä, butaani-1,4-diolidimetakrylaattia, trieteeniglykolidimetakrylaattia, divinyyliadipaattia, allyyli(met)akrylaattia, vinyylikrotonaattia, metyleenibisakryyliamidia, heksaanidiolidiakrylaattia, pentaerytritolidiakrylaattia ja trimetylolipropanitriakrylaattia. Näiden komonomeerien osuus monomeerien kokonaismäärästä on korkeintaan 10 paino-%, edullisesti 0,01 - 2 paino-%.

Erityisen sopivia ovat komonomeerit, jotka sisältävät N-funktionaalisia ryhmiä, ja niistä erityisesti (met)-akryyliamidi, allyylikarbamaatti, akryylinitriili, N-metyloli(met)akryyliamidi, N-metyloliaallyylikarbamaatti sekä N-metyloli(met)akryyliamidin ja N-metyloliaallyylikarbamaatin N-metyloliesterit, -alkyylietterit ja Mannich-emäkset, akryyliamidoglykolihappon, akryyliamidometoksi-etikkahapon metyyliesteri, N-(2,2-dimetoksi-1-hydroksietyyli)akryyliamidi, N-dimetyyliaminopropyyli(met)akryyliamidi, N-metyyli(met)akryyliamidi, N-butyli(met)akryyliamidi, N-sykloheksyyli(met)akryyliamidi, N-dodekyli(met)akryyliamidi, N-bentsyyli(met)akryyliamidi, p-hydrokifenyli(met)akryyliamidi, N-(3-hydroksi-2,2-dimetyylipropyy-

li)metakryyliamidi, etyyli-imidatsolidonimetakrylaatti, N-vinyyliformamidi ja N-vinyylipyrrolidoni. Näiden komonomeerien osuus monomeerien kokonaismäärästä on korkeintaan 15 paino-%, edullisesti 0,1 - 10 paino-%.

5 Erityisen sopivia komonomeereja, jotka funktionaalisten ryhmiensä johdosta kykenevät polyaldehydijohdosten kanssa yhdistettyinä parantamaan dispersion liimaustekniisiä ominaisuuksia ja vedenkestävyyttä, ovat lisäksi hydroksifunktionaaliset monomeerit, kuten hydroksietyyli-
10 (met)akrylaatti, hydroksipropyyli(met)akrylaatti sekä niiden eteenioksidin tai propeenioksidin kanssa muodostamat additiotuotteet. Näiden komonomeerien osuus monomeerien kokonaismäärästä on korkeintaan 25 paino-%, edullisesti 0,1 - 15 paino-%.

15 Erityisen sopivia ovat lisäksi karbonyyliryhmien kautta silloitettavissa olevat tai itsesilloittuvat komonomeerit diasetoniakryyliamidi, allyyliasetoasetaatti, vinyyliasetoasetaatti ja asetoasetoksietyyli(met)akrylaatti. Näiden komonomeerien osuus monomeerien kokonaismäärästä on korkeintaan 10 paino-%, edullisesti 0,01 - 5 paino-%.

Vinyyliesteriyksikköjen ohella polymeeriin sisällytettyjen komonomeeriyksikköjen osuus on yhteensä korkeintaan 50 paino-%.

25 Homo- tai kopolymeeristen polyvinyyliestereiden ohella keksinnön mukaiset liimadispersiot sisältävät polymeerisia suojakolloideja. Sopiva on esimerkiksi polyvinyylialkoholi, erityisesti polyvinyylialkoholi, jonka hydrolysoitumisaste on 60 - 100 mol-%, edullisesti 70 - 98
30 mol-%, ja jonka 4-painoprosenttisen vesiliuoksen viskositeetti lämpötilassa 20 °C on 2 - 70 mPa·s. On myös mahdollista käyttää polyvinyylialkoholien ja diketeenin välisiä reaktiotuotteita tai tyypiltään kopolymeerisia, karboksyyli-ryhmiä sisältäviä polyvinyylialkoleja. Lisäksi
35 suojakolloideina voidaan käyttää eetteröityjä selluloosa-

johdoksia, esimerkiksi hydroksietyyliiselluloosaa tai karboksietyyliiselluloosaa. Viimeksi mainittuja voidaan käyttää joko yksinään tai polyvinyylialkoholin kanssa yhdistettyinä. Sopivia ovat myös polyvinyyliipyrrolidoni, polykarboksyylihapot, kuten polyakryylihapo, sekä maleiinihapon tai maleiinihappoanhydridin eteenityydyttymättömien yhdisteiden kanssa, kuten metyylivinyylietterin tai styreenin kanssa, muodostamat kopolymeerit. Polymeeristen suojakolloidien osuus on edullisesti 1 - 20 paino-%, edullisesti 2 - 10 paino-%, kiintoaineen määrästä.

Polymeeristen suojakolloidien lisäksi polymerointiliemessä voi olla mukana myös jopa 2 paino-% ionittomia ja/tai ionisia emulgointiaineita, polymeerin määrästä laskettuna.

Ainakin osaksi suojatuilla polyaldehydeillä, siis yhdisteillä, jotka sisältävät vähintään 2 aldehydiryhmää ja joista voidaan vettä sisältävissä happamissa väliaineissa vapauttaa aldehydiryhmiä, tarkoitetaan yhdisteitä, jotka pH-alueella 2 - 6, erityisesti pH-arvojen 2,5 ja 4 välillä, hydrolysoituvat kontrolloidusti ja vapauttavat tällöin säädettävissä olevan määrän aldehydiryhmiä aikayksikköä kohden. Näissä polyaldehydien johdoksissa ainakin osa aldehydiryhmistä (edullisesti kaikki aldehydiryhmit) on aluksi suojattuina.

Erityisen edullisia polyaldehydien johdoksia ovat niiden vetysulfiittiadditiotuotteet. Kyseiset vetysulfiittiadditiotuotteet sisältävät vastaioneina edullisesti litium-, natrium-, kalium-, magnesium-, kalsium-, alumiini-, ammonium- tai substituoituja ammoniumioneja. Sopivia ovat esimerkiksi malonialdehydin, propanonidiaalin (mesoksaalidialdehydin), sukkiinidialdehydin, butanonidiaalin, glutaaridialdehydin, adipaldehydin, β -metyyli-glutaaridialdehydin, pimeliinidialdehydin, suberiinidialdehydin (korkkihappodialdehydin), maleiini- ja fumaarihappodialdehydin, korkkihappodialdehydin, sebaasiinihappodialdehydin, omena-

happodialdehydin sekä ftaalidialdehydin, isoftaalidialdehydin, tereftaalidialdehydin ja näiden yhdisteiden ydin-substituoitujen johdosten vetysulfiittiadditiotuotteet. Erityisen sopivia ovat vähintään 3 hiiliatomia sisältävien alifaattisten dialdehydien vetysulfiittiadditiotuotteet. Viimeksi mainituista erityisen edullinen on glutaaridialdehydibis(alkalimetallivetysulfiitti).

Muita keksinnön mukaan sopivia vähintään bifunktionaalisten aldehydien johdoksia ovat avoketjuiset asetaalit, joita mainitut aldehydit muodostavat 1 - 20 C-atomia, edullisesti 1 - 12 C-atomia, sisältävien alifaattisten monoalkoholien kanssa, erityisesti metanolin ja etanolin kanssa, sekä sykliset asetaalit, joita mainitut aldehydit muodostavat vähintään bifunktionaalisten alkoholien kanssa, edullisesti eteeniglykolin, 1,2-propeeniglykolin ja 1,3-propeeniglykolin kanssa.

Esimerkkeinä mainittakoon kloorimalonidialdehydibis(dietyyliasetaaali), sukkiinidialdehydimono- ja -bis(dimetyyliasetaaali), sukkiinidialdehydibis(dietyyliasetaaali), 2-bromisukkiinidialdehydibis(dimetyyliasetaaali), oksiminisukkiinidialdehydibis(dimetyyliasetaaali) ja maleiinidialdehydin bis(dimetyyli- ja bis(dietyyliasetaaali)).

Tähän ryhmään kuuluvat lisäksi sukkiinidialdehydin, maleiinidialdehydin ja glutaaridialdehydin molekyyllinsäiset sykliset asetaalit samoin kuin niiden korkeammat rengassubstituoidut johdokset, kuten 2,5-dimetoksitetrahydrofuraani, 2,5-dietoksitetrahydrofuraani, 2,5-dihydro-2,5-dimetoksifuraani, 2,5-dihydro-2,5-dietoksifuraani tai 3-formyyli-2,5-dimetoksitetrahydrofuraani ja 2,6-dimetoksitetrahydro- ja 2,6-dietoksitetrahydro-2H-pyraani. Erityisen edullisia tähän ryhmään kuuluvia yhdisteitä ovat malonidialdehydin ja glutaaridialdehydin avoketjuiset bis(dimetyyli- ja bis(dietyyliasetaaalit) sekä sukkiinidialdehydin sykliset asetaalit.

Muita sopivia polyaldehydien johdoksia ovat polyfunktionaalisten aldehydien enolieetterit, enoliesterit, asylaatit tai asylaattisekaeetterit. Näihin kuuluu myös yhdisteitä, jotka sisältävät aldehydiryhmiä, jotka rakenteellisista syistä esiintyvät pääasiallisesti enolim muodossa, esimerkiksi oksipalorypähappodialdehydi (reduktoni). Viimeksi mainittu samoin kuin enolien reaktiotuotteet, joissa loput, enolim muodossa esiintymättömät aldehydiryhvät voivat olla edelleen suojattuja, ovat myös sopivia johdoksia.

Keksinnön mukaan sopivia polyaldehydien johdoksia ovat myös polyaldehydien ja typpiyhdisteiden väliset reaktiotuotteet, jotka ovat hajotettavissa. Kyseisiin johdoksiin kuuluvat polyfunktionaalisten aldehydien oksiimit, oksiimiesterit, oksiimieetterit, imiinit (Schiffin emäkset), enamiinit, aminaalit, hydratsonit, semikarbatsonit, α, α -diuretaanit ja enamiiniuretaanit.

Esimerkkeinä mainittakoon glutaaridialdehydidioksiimi, ftaalidialdehydimono- ja -dioksiimi, ftaalidialdehydidioksiimisemikarbatsoni, isoftaalialdoksiimi, tereftaalialdoksiimi, tereftaalialdehydidihydratsoni sekä malonidialdehydin, sukkiinidialdehydin ja glutaaridialdehydin aniilit.

Luonnollisesti myös tässä mainittujen suojausmahdollisuuksien sekamuodot ovat keksinnön puitteissa mahdollisia.

Polyaldehydien johdoksia käytetään 0,001 - 10 paino-%, liimadispersion kiintoaineesta laskettuna, ja käytettävä määrä riippuu käytettävien johdosten laadusta sekä dispersion koostumuksesta. Edullinen vaihteluväli on 0,01 - 5 paino-%, erityisesti 0,1 - 2 paino-%, liimadispersion kiintoaineesta laskettuna.

Polymeeristen suojakolloidien kanssa kompleksoitavissa oleviksi yhdisteiksi soveltuvat edullisesti suolat, erityisesti happamat suolat, jotka sisältävät polyvalent-

tisia kompleksoitavissa olevia kationeja ja jollaisia on esitetty esimerkiksi julkaisussa DE-B-2 261 402, julkaisussa DE-C-2 620 738 ja julkaisussa DE-A-3 942 628. Edullisesti käytetään Al(III):n tai Zr(IV):n vesiliukoisia suoloja, erityisesti alumiinikloridia, alumiininitraattia ja zirkoniumoksidikloridia. Kompleksien muodostamiseen polymeeristen suojakolloidien kanssa soveltuvia yhdisteitä ovat myös hapot ja suolat, jotka sisältävät oksoanioneja, edullisesti oksoanioneja, jotka kykenevät sitomaan polyanioneja, edullisesti boraatti- ja fosfaattianioneja. Eri-tyisen sopivia ovat vapaa boorihappo ja fosforihappo. Suojakolloidien kanssa kompleksoitavissa olevien yhdisteiden osuus on edullisesti 0,1 - 20 paino-%, erityisesti 0,5 - 10 paino-%, liimadispersiosta.

Liimadispersio voi lisäksi sisältää tavanomaisia lisäaineita, esimerkiksi kalvon muodostusta auttavia aineita MFT:n alentamiseksi, pehmitteitä, vaahdonestoaineita, täyteaineita ja säilytteenä.

Keksinnön mukaisen liimadisERSION kiintoainepitoisuus on edullisesti 20 - 65 paino-%, erityisesti 30 - 60 paino-%.

Liimadispersiolla on hapan pH-arvo, joka on alueella, jolla keksinnön mukaiset polyaldehydien johdokset hydrolysoituvat hitaasti ja vapauttavat aldehydiryhmät kontrolloidusti. Tämä pH-alue on arvojen 2 ja 6 välillä, edullisesti arvojen 2,5 ja 4 välillä. Sopiva pH-arvo voidaan saavuttaa jo emulsiossa toteutettavan vinyyliesterin homotai kopolymeroinnin jälkeen, tai se voidaan säätää jälkeinpäin happamia yhdisteitä lisäämällä.

pH-arvon säätämiseen päämääränä olevalle happamalle alueelle soveltuvat orgaaniset tai epäorgaaniset Lewis- ja Brönsted-hapot. Sopivia Brönsted-happoja ovat hapot, joiden pK_a -arvo on edullisesti alle 2,5, esimerkiksi suolahappo, rikkihappo, typpihappo, perkloorihappo, p-tolueenisulfonihappo ja erityisesti fosforihappo. Lewis-hapoiksi so-

veltuvat erityisesti kompleksoitavissa olevien metalli-ionien muodostamat happamat suolat, erityisesti alumiinikloridi, alumiininitraatti ja zirkoniumoksidikloridi.

5 Tämä keksintö koskee myös menetelmää keksinnön mukaisen dispersioliiman valmistamiseksi. Sitä varten valmistetaan edullisesti ensin homo- tai kopolymeerinen polyvinyyliesteridispersio, joka sisältää polymeerisia suojakolloideja ja mahdollisesti emulgointiaineita.

10 Polyvinyyliesteridispersio valmistetaan emulsiossa toteutettavassa radikaalipolymeroinnissa tavanomaisin jatkuvin tai epäjatkuvin menettelytavoin. Valmistuksessa voidaan käyttää vesiliukoisia ja/tai öljyliukoisia initiaattorisysteemejä, kuten peroksidisulfaatteja, atsoyhdisteitä, vetyperoksidia, orgaanisia hydroperoksidgeja tai dibentsoyyliperoksidia. Viimeksi mainittuja voidaan käyttää joko sellaisinaan tai pelkistävien yhdisteiden, kuten Fe(II)suolojen, natriumpyrosulfiitin, natriumvetysulfiitin, natriumsulfiitin, natriumditioniitin, natriumformaldehydisulfoksylaatin tai askorbiinihapon, kanssa yhdistettyinä redoksikatalyyttisysteiminä.

20 Polymeeriset suojakolloidit ja emulgointiaineet voidaan lisätä ennen polymerointia, sen aikana tai sen jälkeen. Tähän dispersioon lisätään sitten polymeeristen suojakolloidien kanssa kompleksoitavissa olevat yhdisteet ja polyaldehydien johdokset ja, mikäli tarpeellista, pH-arvo säädetään Lewis- tai Brönsted-happoa lisäämällä vaadittavalle alueelle.

30 Erityisesti on edullista, että polymeerisia suojakolloideja sisältävään polyvinyyliesteridispersioon esisekoitetaan ensin kompleksoitavissa olevat yhdisteet, edullisesti happamia metallisuoloja tai oksoanionien muodostamia suoloja tai happoja, erityisesti alumiinikloridia, alumiininitraattia tai zirkoniumoksidikloridia tai fosfori- tai boorihappoa, ja se sekoitetaan lopuksi kaksikomponenttisenä systeeminä polyaldehydijohdosten kanssa.

Kyseisten komponenttien lisäys polyesteridis-
persioon voi tapahtua joko liuottamalla puhtaat yhdisteet
dispersioon tai lisäämällä ne johonkin sopivaan liuotte-
seen, esimerkiksi alifaattiseen alkoholiin, tehdyn liuok-
5 sen tai vesiliuoksen muodossa. Edullisesti lisäys tapahtuu
väkevän vesiliuoksen muodossa liimadispersion viskositee-
tin alenemisen minimoimiseksi. Polyaldehydijohdoksina eri-
tyisen edullisesti käytettävät yhdisteet glutaaridialdehy-
dibis(natriumvetysulfiitti) ja glutaaridialdehydibis(ka-
10 liumvetysulfiitti) voidaan lisätä esimerkiksi noin 20-pai-
noprocenttisen vesiliuoksen muodossa.

Dispersion viskositeetin ei-toivottua alenemista
polyaldehydijohdosten vesiliuoksen lisäyksen jälkeen voi-
daan edullisesti ehkäistä sekoittamalla vesiliuokseen sitä
15 ennen muita, kyseisen liuoksen viskositeettia kohottavia
lisäaineita. Sellaisina voidaan käyttää erityisesti poly-
meerisia suojakolloideja, edullisesti polyvinyylialkoho-
lia, polyvinyylipyrrolidonia tai eetteröityjä selluloosa-
johdoksia, esimerkiksi hydroksietyyli-selluloosaa tai kar-
20 boksietyyli-selluloosaa. Liuos voidaan sisällyttää dis-
persioon tavanomaisten laitteiden, esimerkiksi siipi- tai
ankkurisekoittimien avulla.

Keksinnön mukaisen menetelmän puitteissa on myös
mahdollista esiformuloida polyvinyyliesteridispersio, jos-
sa ovat mukana polyaldehydien johdokset. Sitä varten val-
mistetaan ensin homo- tai kopolymeerinen polyvinyylieste-
ridispersio polymeeristen suojakolloidien ollessa läsnä,
johon dispersioon sekoitetaan pH-arvon ollessa yli 4 en-
sin polyaldehydejä, jotka ovat ainakin osaksi suojattuja,
30 ja sen jälkeen kompleksoitavissa olevia metallisuoloja tai
happoja. Tässä tapauksessa dispersiolla tulisi olla mah-
dollisuuksien mukaan neutraali pH-arvo, edullisesti arvo,
joka on yli 5, erityisesti yli 6, jossa pH:ssa polyaldehy-
dijohdokset säilyvät stabiileina. Tätä tarkoitusta varten
35 dispersion pH voidaan myös jälkeinpäin nostaa vaadittavaan

arvoon tavanomaisia neutralointiaineita lisäämällä. Systeemi aktivoidaan sitten edullisesti kaksikomponenttisysteemin muodossa lisäämällä siihen sopiva määrä hapanta kompleksoitavissa olevaa yhdistettä, erityisesti alumiinikloridin, alumiininitraatin, zirkoniumoksidikloridin tai fosforihapon vesiliuosta.

Toinen tämän menetelmän toteutusmuoto, jossa esiformuloidaan polyvinyyliesteridispersio, jossa ovat mukana polyaldehydien johdokset, on sellainen, että käytettäessä keksinnön mukaan erityisen edullisia polyfunktionaalisten aldehydien vetysulfiittiadditiotuotteita nekin voidaan muodostaa *in situ* liimadispersiossa. Sitä varten valmistetaan ensin homo- tai kopolymeerinen polyvinyyliesteridispersio polymeeristen suojakolloidien ollessa läsnä, johon dispersioon sekoitetaan pH-arvon ollessa yli 5 polyfunktionaalisia aldehydejä ja yhdisteitä, jotka tuottavat vettä sisältävissä systeemeissä vetysulfiitti-ioneja, ja sen jälkeen kompleksoitavissa olevia metallisuoloja tai happoja.

Dispersiolla on vetysulfiittiadditiotuotteiden muodostukseen sopivalla alueella oleva pH-arvo, joka voidaan säätää tavanomaisilla neutralointiaineilla, esimerkiksi laimealla natriumhydroksidiliuoksella, joko ennen vetysulfiitti-ioneja tuottavien suolojen lisäämistä tai sen jälkeen. Tässä tapauksessa pH:n tulisi olla arvon 5 yläpuolella, erityisesti yli 6. Sopivia yhdisteitä, jotka tuottavat vettä sisältävissä systeemeissä vetysulfiitti-ioneja, ovat suolat, kuten alkalimetallivetysulfiitit, alkalimetallisulfiitit ja alkalimetallipyrosulfiitit. Erityisen edullisia ovat vastaavat natriumsuolat. Kyseiseen dispersioon lisätään sitten polyfunktionaalinen aine joko sellaisenaan tai edullisesti vesiliuoksen muodossa, ja se jakautetaan tasaisesti dispersioon tavanomaisten sekoituslaitteiden avulla. Polyfunktionaalisen aldehydin suojausastetta voidaan säätää valitsemalla vetysulfiittimäärän ja

lääsnä olevien aldehydiryhmien suhde sopivaksi. Vetysulfiitti-ionien ja lääsnä olevien aldehydiryhmien välinen suhde tulisi edullisesti säätää vähintään stökiömetriseksi. Lisättävän suolan määrä mitoitetaan edullisesti sellaiseksi, että lääsnä on pieni, vähintään 0,1 ekvivalentin, ylimäärä vetysulfiittia aldehydiryhmää kohden.

Yhtä mahdollinen on sellainen muunnos edellä kuvastusta menettelytavasta, jossa polyfunktionaalinen aldehydi laitetaan ensin valmiiksi dispersioon, jonka pH on sitä ennen mahdollisesti nostettu arvon 5 yläpuolelle, ja muutetaan sen jälkeen keksinnön mukaisiksi suojatuiksi tuotteiksi lisäämällä dispersion vesifaasiin edellä kuvattuja, dissosioituessaan vetysulfiitti-ioneja tuottavia suoloja.

Molemmissa tapauksissa systeemin aktivointi tapahtuu jo kuvatuilla, happamilla, kompleksoitavissa olevilla yhdisteillä.

Keksinnön mukaisten liimadispersioiden työstettävyyssajat ovat vähintään 8 tuntia, edullisesti vähintään 16 tuntia ja erityisesti vähintään 24 tuntia. Keksinnön mukaisia dispersioliimoja käyttämällä muodostetuilla liimaliitoksilla on vastaaviin systeemeihin verrattuina parantunut vedenkestävyys. Ne täyttävät siten koestusnormin DIN EN 204 mukaan vähintään rasitusryhmän D2, edullisesti D3, erityisesti D4, vaatimukset.

Keksintö koskee lisäksi keksinnön mukaisen dispersioliiman käyttöä huokoisten ja puolihuokoisten substraattien liimaukseen.

Keksinnön mukaiset liimavalmisteet soveltuvat erityisesti käytettäväksi varsinkin selluloosapitoisille substraateille, kuten puulle, soveltuvina kiehuvaa vettä kestävinä liimoina. Liimat soveltuvat levitettäväksi käsin tai koneellisesti ja erikoisesti myös käyttöihin, joissa liimasaumat kovetetaan suuritaajuksisella vaihtovirralla.

Muita yleisiä käyttösesimerkkejä ovat paperin, kartongin, aaltopahvin, solumuovin, sementin, nahan, tekstiilin tai puristelaminaattien vettä kestävät liimaukset.

5 Muihin käyttömahdollisuuksiin kuuluu käyttö rakennusalalle tarkoitetuissa liimoissa lattia-, seinä- tai kattoliimana tai huonekalukalvo- tai matontaustaliimana.

Muihin käyttöalueisiin kuuluu käyttö puukuitulevyihin tai nahkajättemassoihin tarkoitetuissa, vettä kestävis-
10 sä sideaineissa, paperi- tai muovikuiduista koostuviin eristysmateriaaleihin soveltuvana sideaineena sekä lisäksi vettä kestävissä rakennusainedispersioissa rappaukselle tai sementille soveltuvana sideaineena. Rakennusainedispersioiden tapauksessa voidaan betonissa ja rakennuslaasteissa esiintyviin liuotteisiin kohdistuvaa sulkuvaikutusta
15 lisäksi parantaa keksinnön mukaisilla silloitusaineilla.

Yhden käyttöalueen muodostaa myös tekstiiliala, jossa keksinnön mukaisia liimadispersioita voidaan käyttää kudotuille ja kutomattomille kankaille soveltuvina sideai-
20 neina ja kangaspainantaan sekä tekstiilien viimeistelyaineena.

On korostettava, että keksinnön mukaisissa dispersioliimoissa on edullisesti kysymys systeemeistä, jotka ovat isosyanaattittomia ja myös suurin piirtein formaldehydittömiä. Varsinkin dispersioissa, jotka sisältävät formaldehydiä kehittäviä aineosia, erityisen edulliset poly-
25 aldehydien vetysulfiittiadditiotuotteet tarjoavat lisäksi sen edun, että hapon aikaansaamassa hajoamisessa ja sitä seuraavassa silloittumisessa vapautuva vetysulfiitti toimii myös formaldehydin vastaanottajana ja pienentää siten selvästi vapaan formaldehydin pitoisuutta liimoissa tai sideaineissa.

Seuraavien esimerkkien tarkoituksena on valaista keksintöä. Esimerkeissä ilmoitetut osuudet ja prosenttiluvut perustuvat massa-
35 vut perustuvat massa-
vut perustuvat massa-

Perusdispersio A1

Sekoitettavassa lasikattilareaktorissa, joka on varustettu ankkurisekoittimella, syöttömahdollisuuksilla, palautusjäähdyttimellä ja kuumennus-/jäähdytysvaipalla, valmistetaan liuos, joka sisältää 6 osaa Mowiol^R 18-88:aa (osittain saippuoitu polyvinyylialkoholi, jonka hydrolysoitumisaste on 88 mol-%; Hoechst AG) 92 osassa deionisoitua vettä. Sen jälkeen kun on lisätty 0,1 osaa vaahdones-toainetta Agitan^R 280 (Münzing-Chemie) ja 0,006 osaa Rongalit^R C:tä (natriumformaldehydisulfoksyalaatti, BASF), liuokseen emulgoidaan viidessä erässä yhteensä 100 osaa vinyylisasetaattia. Lämpötila reaktorin sisällä nostetaan arvoon 50 °C ja käynnistetään polymerointi liuoksen, joka sisältää 0,03 osaa Trigonox^R AW 70:tä (70-%:inen t-butyylhydroperoksidi, Akzo-Chemie) 0,5 osassa vettä, lisäyksen jälkeen.

Reaktion käynnistyttyä annostellaan 3 tunnin aikana rinnakkain kaksi syötettä, joka koostuvat toisaalta 95 osasta vinyylisasetaattia, jossa on mukana 0,09 osaa t-butyylhydroperoksidia (70-%:ista), ja toisaalta 0,03 osasta Rongalit C:tä 10 osassa vettä. Vaipan lämpötilaa säädel-lään siten, että polymeroituminen tapahtuu ilman palautus-jäähdytystä sisälämpötilan kohotessa hitaasti alkuarvosta 68 °C noin arvoon 80 °C. Sen jälkeen suoritetaan jälkipo-lymerointi lisäämällä vielä vesiliuokset, jotka sisältävät 0,014 osaa t-butyylhydroperoksidia (70-%:ista) ja 0,004 osaa Rongalit C:tä. Jäähdytyksen jälkeen dispersioon se-koitetaan hitaasti 4 osaa butyylidiglykoli-asetaattia.

Kiintoaineepitoisuus: 50,8 %

Viskositeetti (Brookfield RVT, akseli 6, 20 U/M):
23 600 mPa·s

Perusdispersiot 2 - 4

Valmistus toteutetaan edellä kuvatulla tavalla sil-lä erotuksella, että polymerointiliemessä käytetään vain 80 osaa vettä ja kolmantena syötteenä annostellaan liuos,

- joka sisältää 0,5 osaa (A2:n tapauksessa), 1 osan (A3:n tapauksessa) tai 2 osaa (A4:n tapauksessa) N-metyloliakryyliamidia 12 osassa vettä. Liuokset valmistetaan laimentamalla tavanomainen kaupallinen 48-%:inen N-metyloliakryyliamidiliuos. Annosteltavaa vinyyliaasetattimäärää pienennetään kullakin kerralla annosteltavan N-metyloliakryyliamidin määrällä, ts. 94,5 osaan, 94 osaan ja 93 osaan.

Dispersio A2

Kiintoainepitoisuus: 50,1 %

- 10 Viskositeetti (Brookfield RVT 6/20): 17 800 mPa·s

Dispersio A3

Kiintoainepitoisuus: 50,0 %

Viskositeetti (Brookfield RVT 6/20): 20 200 mPa·s

Dispersio A4

- 15 Kiintoainepitoisuus: 49,9 %

Viskositeetti (Brookfield RVT 6/20): 29 400 mPa·s

Esimerkit 1 - 15 ja vertailuesimerkit V1 - V4

- Perusdispersioihin A1 - A4 sekoitetaan (esimerkkiin 8 saakka) ensin alumiinikloridin 10-%:ista vesiliuosta.
- 20 Vastaavat AlCl_3 -kiintoaineen määrät (dispersion kiintoaineesta laskettuna) on esitetty taulukossa 1 yhdessä tuloksena olleiden seosten pH-arvojen kanssa. Vähintään yhden vuorokauden kypsytyksajan jälkeen lisätään kovete. Kovetteen määrät ilmenevät myös taulukosta 1.

- 25 **Vetomurtolujuuksien määrittäminen pyökkikoekappaleilla koestusnormin DIN EN 204/D4 mukaisesti kiehuvalle vedelle käsittelyn jälkeen**

- Koekappaleet valmistetaan normin DIN EN 205 (aikaisemmin DIN 53 254) mukaisella menettelytavalla. Liimaus ja koestus tehdään ottaen huomioon seuraavat kriteerit:

Kypsytyksaika kovetteen lisäyksen jälkeen: 2 tuntia

Levitetty liimamäärä: $150 \pm 20 \text{ g/m}^2$ (molemmipuolinen levitys)

Odotusaika avoimena: 3 minuuttia

- 35 Odotusaika kiinni painettuna: 3 minuuttia

Puristusaika: 2 tuntia

Puristuspaine: $0,7 \pm 0,1 \text{ N/mm}^2$

Koekappaleiden lukumäärä koestussarjaa kohden: 20

5 Koestusajankohta: Koekappaleiden oltua 7 vuorokaut-
ta normaali-ilmastossa*

Normin DIN EN 204 D4/5 mukainen säilytysketju: 6
tuntia kiehuvaassa vedessä, 2 tuntia kylmässä vedessä

Koestuslämpötila: $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

Työntönopeus: 50 mm/min

10 Luokittelu rasitusryhmään D4/5 tapahtuu vetomurto-
lujuuden ollessa vähintään 4 N/mm^2 .

* Lämpötila $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ja ilman suhteellinen kosteus
 $50 \pm 5 \%$

Työstettävyyensaika

15 Työstettävyyssajalla tarkoitetaan ajanjaksoa, jonka
liimadispersio kovetteen lisäyksen jälkeen on yhä varmasti
juoksevaa, ts. sen viskositeetti (Brookfield RVT 6/20) on
korkeintaan 40 000 mPa·s.

Taulukko 1

Esim.	Perusdis- persio	Komono- meeri	AlCl ₃ :n määrä (% dispersion kiintoainees- ta)	pH-arvo	Kovetelisäys (% dispersiosta)	Normin DIN EN 204 D4/5 mukainen ve- tomurtolujuus	Työstet- tävyys- aika (h)
1	A1	-	1,7	2,8	2,50 % GABNA 20%	5,9	82 > 48
V1	A 1	-	1,7	2,8	5,00 % Desmodur DA	3,2	0 24 "
2	A 2	0,5% NMA	1,7	2,9	1,25 % GABNA 20 %	6,6	77 > 24
3	A 2	0,5% NMA	1,7	2,9	2,50 % GABNA 20 %	6,7	22 > 24
V 2	A 2	0,5% NMA	1,7	2,9	5,00 % Desmodur DA	3,6	0 24 "
4	A 3	1,0% NMA	1,7	2,9	0,25 % GABNA 20 %	6	2 > 8
5	A 3	1,0% NMA	1,7	2,9	1,25 % GABNA 20 %	7,4	60 > 8
6	A 3	1,0% NMA	1,7	2,9	2,50 % GABNA 20 %	7,1	67 > 8
V3	A 3	1,0% NMA	1,7	2,9	5,00 % Desmodur DA	5	53 24 "
7*	A 4	2,0% NMA	-	4	2,50 % GABNA 20%	0,8	- > 24
8*	A 4	2,0% NMA	0,6	3	-	1,5	- > 24
9*	A 4	2,0% NMA	1,7	2,8	-	3,2	- > 24
10	A 4	2,0% NMA	0,6	3	1,25 % GABNA 20 %	3	- > 8
11	A 4	2,0% NMA	0,6	3	2,50 % GABNA 20 %	2,9	- > 8
12	A 4	2,0% NMA	1,7	2,8	0,25 % GABNA 20 %	4,7	- > 8
13	A 4	2,0% NMA	1,7	2,8	1,25 % GABNA 20 %	6,2	- > 8
14	A 4	2,0% NMA	1,7	2,8	2,50 % GABNA 20 %	6,7	27 > 8
V 4	A 4	2,0% NMA	1,7	2,8	0,41% glutaaridi- aldehydi 40%	6,6	28 < 8 ²⁾
15	A 4	2,0% NMA	1,7	2,8	1% MABDEA	5,2	7 > 8
16	A 4	2,0% NMA	1,7	2,8	3% MABDEA	6,0	23 < 8

Taulukkoon 1 liittyviä selityksiä:

GABNA 20 % = glutaaridialdehydibis(natriumvetysulfiitin) 20-%:inen vesiliuos

NMA = N-metylooliakryyliamidi

5 MABDEA = malonidialdehydibis(dietyyliasetali)

HB % = puun murtuman prosenttiosuus liimauspinnan alasta

¹ Vaahdon kehittyminen >50 til-% 24 tunnin kuluttua

² Voimakas hajukuormitus

10 * Ei keksinnön mukainen

Keksintöä vastaamattomissa vertailuesimerkeissä V1, V2 ja V3 on kysymyksessä tekniikan tason mukainen liima, joka sisältää tavanomaista kaupallista polyisosyanaattisilloitetta Desmodur^R DA (Bayer AG). Siihen verrattuna vastaavilla keksinnön mukaisilla esimerkeillä, jotka sisältävät GABNA:ta, oleettisesti pienempinä määrinä käytettäessä selvästi parempi vetomurtolujuus. Esimerkillä 1 on lisäksi työstettävyyssä 2 vuorokautta.

20 Vertailuesimerkki V4 osoittaa, että käytettäessä ekvivalenttinen moolimäärä glutaaridialdehydiä esimerkissä 14 käytettyyn GABNA-määrään verrattuna saavutetaan kyllä vastaavia suuria kuumavesilujuuksia, mutta seoksen työstettävyyssä on lyhyempi kuin 8 tuntia ja systeemin työstettävyyssä heikentynyt voimakkaan hajukuormituksen johdosta.

30 Esimerkit 7, 8 ja 9, jotka eivät ole keksinnön mukaisia esimerkkejä, havainnollistavat sitä, että GABNA:lla ei ole minkäänlaista vaikutusta, mikäli ei käytetä hapanta alumiinikloridia, ja että kääntäen pelkästään alumiinikloridin käyttö anna kestävyyttä kiehuvaan veteen vastoin silloinkaan, kun kopolymeerissa on mukana 2 % NMA:ta.

35 Vasta molempien aineosien yhdistelmällä on merkittävä vaikutus vedenkestävyyteen, kuten esimerkit 10 - 14 osoittavat.

Lyhyen aikavälin sitomislujuuksien määrittäminen

Sitoutumisnopeus määritetään yhteen kertaan limite-
tyillä pyökkikoekappaleilla, jotka valmistetaan liimaamal-
la kaksi 3 mm paksua, 85 mm pitkää ja 20 mm leveätä pyök-
kilistaa yhteen ottaen huomioon seuraavat tekniset kritee-
rit ja koestetaan:

Kypsytysaika kovetteen lisäyksen jälkeen: 2 tuntia

Puristusaika: 2,5 tai 5 minuuttia

Puristusaine: $0,7 \pm 0,1 \text{ N/mm}^2$

Koekappaleiden lukumäärä koestussarjaa kohden: 10

Liimauspinnan ala: 300 mm^2

Koestuslämpötila: $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

Työntönopeus: 50 mm/min

Yhteenveto sitomislujuuksista 2,5 ja 5 minu-
utin puristusajan jälkeen on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

Esimerkki	Perusdispersio	Kovetelisyys	Vetomurtolujuus (N/mm^2)	
			2,5 min:n jälkeen	5 min:n jälkeen
4	A 3	0,25 % GABNA 20 %	1,1	2,5
5	A 3	1,25 % GABNA 20 %	0,9	2,3
6	A 3	2,50 % GABNA 20 %	1,3	2,8
V 3	A 3	5,00 % Desmodur DA	0,7	1,9

Keksinnön mukaisille esimerkeille 4 - 6 on sekä 2,5
minuutin että 5 minuutin puristusajan jälkeen ominaista
suurempi lyhyen aikavälin sitomislujuus vertailuesimerk-
kiin V3 verrattuna.

Vapaan formaldehydin määrittäminen

Dispersioissa esiintyvä vapaa formaldehydi määritetään UV-VIS-spektrometrisesti laimennetun dispersion ultracentrifugoinnista peräisin olevasta supernatantista muunnetulla asetyyliasetonimenetelmällä.

Asetyyliasetonimenetelmää on kuvattu kirjallisuudessa [H. Petersen ja N. Petri, Melliand Textilberichte 66 (1985) 363].

Mittaus tehdään 8 tunnin kypsytyksen jälkeen kovetteen lisäyksestä laskettuna. Mittaustulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3

Esimerkki	Perusdispersio	Kovetelisyys	Vapaan HCHO:n määrä
		% dispersiosta	ppm
9	A 4	-	347
12	A 4	0,25% GABNA 20%	227
13	A 4	1,25% GABNA 20%	144
14	A 4	2,50% GABNA 20%	91

Patenttivaatimukset

1. Vettä sisältävä dispersioliima, t u n n e t t u
siitä, että sen pH-arvo on alueella 2 - 6 ja se sisältää
5 homo- tai kopolymeerisia polyvinyyliestereitä, polymeeri-
sia suojakolloideja, polymeeristen suojakolloidien kanssa
kompleksoitavissa olevia vesiliukoisia yhdisteitä sekä
ainakin osaksi suojattuja (naamioituja) polyaldehydejä,
jotka sisältävät vähintään 3 hiiliatomia ja joista voidaan
10 happamissa väliaineissa vapauttaa kontrolloidusti aldehy-
diryhmiä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dispersioliima,
t u n n e t t u siitä, että polyvinyyliesteri sisältää
vähintään 50 paino-% vinyyliasetaattimonomeeriyksikköjä.

15 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dispersioliima,
t u n n e t t u siitä, että polyvinyyliesteri sisältää
monomeeriyksikköjä, jotka ovat eteenipolytyydyttymättömiä
monomeereja tai jälkeensä hydroksyyli-, karboksyyli- tai
N-funktionaalisten ryhmien tai karbonyyliryhmien kautta
20 silloitettavissa olevia tai itsesilloittuvia monomeereja.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dispersioliima,
t u n n e t t u siitä, että se sisältää polymeerisena
suojakolloidina polyvinyylialkoholia.

25 5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dispersioliima,
t u n n e t t u siitä, että se sisältää polymeeristen
suojakolloidien kanssa kompleksoitavissa olevina yhdis-
teinä vesiliukoisia metallisuoloja, jotka sisältävät poly-
valenttisia kationeja.

30 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen dispersioliima,
t u n n e t t u siitä, että polyvalenttiset kationit ovat
kompleksoitavissa olevissa suoloissa Al(III)- tai Zr(IV)-
ioneja.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dispersioliima,
t u n n e t t u siitä, että se sisältää polymeeristen

suojakolloidien kanssa kompleksoitavissa olevina yhdisteinä happoja tai suoloja, jotka sisältävät oksoanioneja.

5 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen dispersioliima, t u n n e t t u siitä, että oksoanionit ovat fosfaattitai boraatti-anioneja.

 9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dispersioliima, t u n n e t t u siitä, että siihen on sisällytetty 0,01 - 5 paino-% polyaldehydejä, jotka on ainakin osaksi suojattu, dispersioliiman kiintoaineesta laskettuna.

10 10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dispersioliima, t u n n e t t u siitä, että se sisältää suojattuina polyaldehydeinä osaksi tai täydellisesti suojattuja bisaldehydejä.

15 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen dispersioliima, t u n n e t t u siitä, että se sisältää suojattuina polyaldehydeinä glutaaridialdehydin johdoksia.

 12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dispersioliima, t u n n e t t u siitä, että se sisältää suojattuina polyaldehydeinä polyaldehydien vetysulfiittiadditiotuotteita.

20 13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dispersioliima, t u n n e t t u siitä, että vettä sisältävän liimadispersioin pH-arvo on 2,5 - 4.

 14. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen dispersioliiman valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, 25 että ensin valmistetaan homo- tai kopolymeerinen polyvinyyliesteridispersio polymeeristen suojakolloidien ollessa läsnä, johon dispersioon sekoitetaan sen jälkeen kompleksoitavissa olevia metallisuoloja tai happoja ja lopuksi polyaldehydejä, jotka ovat ainakin osaksi suojattuja.

30 15. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen dispersioliiman valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan homo- tai kopolymeerinen polyvinyyliesteridispersio polymeeristen suojakolloidien ollessa läsnä, johon dispersioon sekoitetaan pH-arvon ollessa yli 4 en- 35 sin polyaldehydejä, jotka ovat ainakin osaksi suojattuja,

ja sen jälkeen kompleksoitavissa olevia metallisuoloja tai happoja.

5 16. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen dispersioliiman valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että ensin valmistetaan homo- tai kopolymeerinen polyvinyyliesteridispersio polymeeristen suojakolloidien ollessa läsnä, johon dispersioon sekoitetaan pH-arvon ollessa yli 5 polyfunktionaalisia aldehydejä ja yhdisteitä, jotka tuottavat vettä sisältävissä systeemeissä vetysulfiitti-
10 ioneja, ja sen jälkeen kompleksoitavissa olevia metallisuoloja tai happoja.

 17. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen dispersioliiman käyttö huokoisten tai puolihuokoisten substraattien liimaukseen.

15 18. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen dispersioliiman käyttö selluloosapitoisille substraateille soveltuvana, vettä kestäväänä liimana.

Patentkrav

1. Vattenhaltigt dispersionsklibbämne, k ä n n e-
t e c k n a t av att det har ett pH-värde mellan 2 och 6
5 och det innehåller homo- och sampolymera polyvinylestrar,
polymera skyddskolloider, med de polymera skyddskolloider-
na komplexerbara vattenlösliga föreningar och åtminstone
delvis maskerade polyaldehyder med minst 3 kolatomer, från
vilka aldehydgrupper kan frisättas kontrollerat i sura me-
10 dier.

2. Dispersionsklibbämne enligt krav 1, k ä n n e-
t e c k n a t av att polyvinylestern innehåller minst 50
vikt-% vinylacetatmonomerenheter.

3. Dispersionsklibbämne enligt krav 1, k ä n n e-
15 t e c k n a t av att polyvinylestern innehåller monomer-
enheter från gruppen av de flerfaldigt etyleniskt omättade
monomererna, av de efteråt över hydroxyl-, karboxyl-, N-
funktionella grupper eller karbonylgrupper förnätbara el-
ler självförnätande monomererna.

20 4. Dispersionsklibbämne enligt krav 1, k ä n n e-
t e c k n a t av att polyvinylalkohol ingår som polymer
skyddskolloid.

5. Dispersionsklibbämne enligt krav 1, k ä n n e-
t e c k n a t av att vattenlösliga metallsalter med fler-
25 värda katjoner ingår som föreningar, vilka kan bilda kom-
plex med de polymera skyddskolloiderna.

6. Dispersionsklibbämne enligt krav 5, k ä n n e-
t e c k n a t av att de flervärda katjonerna i de kom-
plexerbara metallsalterna utgörs av Al(III) eller Zr(IV).

30 7. Dispersionsklibbämne enligt krav 1, k ä n n e-
t e c k n a t av att syror eller salter med oxoanjoner
ingår som föreningar, vilka är komplexerbara med de poly-
mera skyddskolloiderna.

8. Dispersionsklibbämne enligt krav 7, k ä n n e-
35 t e c k n a t av att oxoanjonerna utgörs av fosfat eller
borat.

9. Dispersionsklibbämne enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att de åtminstone delvis maskerade polyaldehyderna ingår i en mängd av 0,01 till 5 vikt-%, räknat på dispersionsklibbämnets torrsustans.

5 10. Dispersionsklibbämne enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att delvis eller fullständigt maskerade bisaldehyder ingår som maskerade polyaldehyder.

 11. Dispersionsklibbämne enligt krav 10, k ä n n e t e c k n a t av att derivat av glutardialdehyden ingår som maskerade bisaldehyder.

10 12. Dispersionsklibbämne enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att som maskerade polyaldehyder ingår deras vätesulfitaddukter.

 13. Dispersionsklibbämne enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att den vattenhaltiga klibbämnedis-
15 persionens pH-värde ligger mellan 2,5 och 4.

 14. Förfarande för framställning av ett dispersionsklibbämne enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att först en homo- eller sampolymer polyvinylester-dis-
20 persion framställs i närvaro av polymera skyddskolloider, vilken därefter försätts med komplexerbara metallsalter eller syror och till sist med åtminstone delvis maskerade polyaldehyder.

 15. Förfarande för framställning av ett dispersionsklibbämne enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att en homo- eller sampolymer polyvinylester-dispersion framställs i närvaro av polymera skyddskolloider, vilken vid ett pH-värde över 4 först försätts med åtminstone delvis maskerade polyaldehyder och därefter med komplexerbara
25 metallsalter eller syror.

 16. Förfarande för framställning av ett dispersionsklibbämne enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att först en homo- eller sampolymer polyvinylester-dispersion framställs i närvaro av polymera skyddskolloider, som vid ett pH-värde över 5 försättes med polyfunktionella aldehyder och föreningar, som bildar vätesulfit-
30

35

joner i vattenhaltiga system, och därefter med komplexerbara metallsalter eller syror.

17. Användning av dispersionsklibbämnet enligt krav 1 för limning av porösa eller halvporösa substrat.

5 18. Användning av dispersionsklibbämnet enligt krav 1 som vattenresistent klibbämne för cellulosahaltiga substrat.